Ueber
einige Derivate des 4-Nitrocumarons und des 4-Amidocumarons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Felix Kersten

aus Bad Kösen.

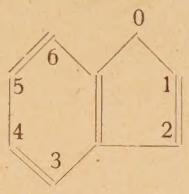
Werdau i. Sa.
Buch- u. Kunstdruckerei Julius Booch (Inh.: Landgraf & Stolle)
1910.

Referent:
Herr Professor Dr. R. Stoermer.

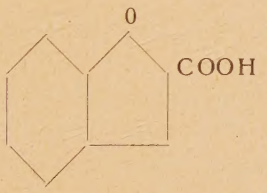
Meinen lieben Eltern gewidmet.

Einleitung.

Das durch Kondensation eines Benzolkerns mit einem Furankern gebildete Cumaron wurde im



Jahre 1883 von Fittig und Ebert [1]) entdeckt, als sie die schon von Perkin [2]) aus dem Cumarin über dessen Dibromid und das α-Bromcumarin dargestellte Cumaril-



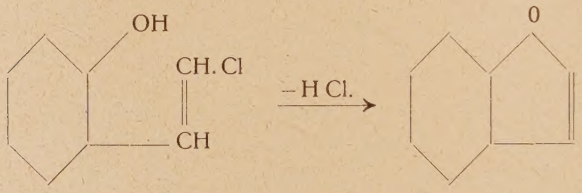
säure der Destillation mit Kalk unterwarfen.

Erst mehrere Jahre später (1890) fanden Krämer und Spilker [3]) das Cumaron auch im Steinkohlenteer auf, isolierten es aus demselben in größerer Menge und untersuchten es eingehend auf seine Eigenschaften. Dabei stellte sich heraus, daß das Cumaron eine recht träge reagierende Verbindung war und zur Darstellung von Derivaten wenig Aussicht bot. Um solche zu gewinnen, war man daher genötigt, den synthetischen Weg zu beschreiten, und es ist vielleicht an dieser Stelle von Interesse, die wichtigsten zum Cumaron und seinen Derivaten führenden Synthesen kurz zu beschreiben.

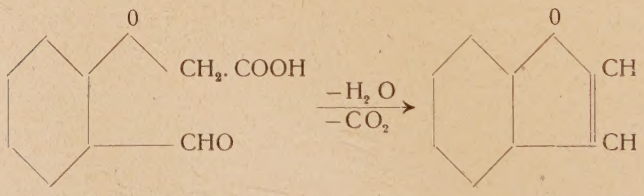
1) A. 216, 186 (1883).
2) Zeitsch. f. Ch. (1871), 178; A. 157, 116, (1871).
3) B. 23, 78 (1890).

Zunächst läßt sich die Reaktion von Fittig und Ebert, welche das Cumaron entdecken ließ, auf gewisse im Benzolkern substituierte Cumarine übertragen, und man kann so über die zugehörigen Cumarilsäuren zu den entsprechend substituierten Cumaronen gelangen.

Eine sehr wichtige Cumaronsynthese sei hier gleich vorweg genommen, da sie zugleich einen Konstitutionsbeweis darstellt, nämlich die Bildung des Cumarons aus o - Oxy - ω - chlorstyrol nach Komppa [1]).



Auf eine ganz andere Weise gelang es Rössing [2]), das Cumaron synthetisch zu erhalten, indem er aus der o - Aldehydophenoxyessigsäure durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Wasser und Kohlensäure abspaltete:



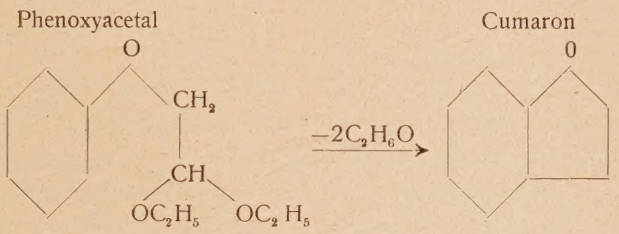
Es gelang ihm übrigens nicht, die hierbei jedenfalls intermediär entstehende Cumarilsäure zu fassen.

Viele Jahre später kam Stoermer [3]) auf diese Synthese zurück und zeigte, daß dieselbe sehr verallgemeinerungsfähig und dadurch besonders praktisch brauchbar sei, daß man, statt von der o - Aldehydo-

1) B. 26, 2968 (1893).
2) B. 17, 3000 (1884).
3) A. 312, 325 (1900).

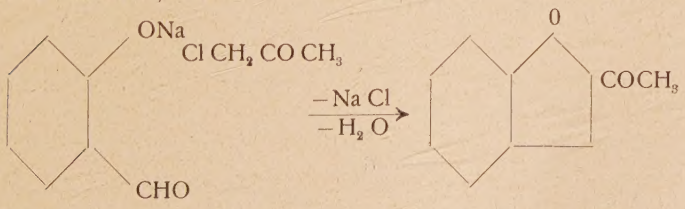
phenoxyessigsäure, direkt von den zu ihrer Bildung notwendigen Komponenten, dem betreffenden Salicylaldehyd und Chloressigsäure, ausgehen und sonst nicht erhältliche Cumaronderivate auf diese Weise erhalten könne. Auch gelang es Stoermer, die betreffende Cumarilsäure als Zwischenprodukt zu isolieren.

Eine ähnliche Kondensation findet bei den Synthesen von Stoermer [1]) aus den Phenoxydaldehyden oder besser den zugehörigen Acetalen mit Chlorzink und Eisessig bezugsweise entwässerter Oxalsäure statt, z. B.:



Durch diese Methode gelangte Stoermer zu einer großen Anzahl von homologen sowohl im Benzol- wie im Furankern substituierten Cumaronen.

Ersetzt man in der oben angeführten Cumaronsynthese aus Salicylaldehyden, die Chloressigsäure durch Chloraceton, so gelangt man, wie Stoermer und Pollack [2]) zeigten, zu den Cumaronkomplex enthaltenden Ketonen, z. B.:

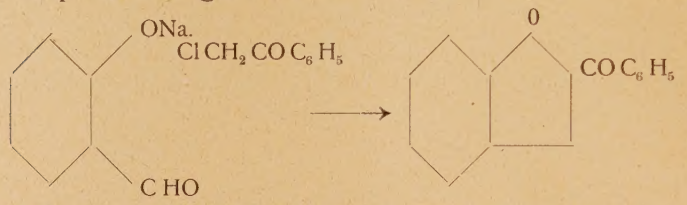


Daß hier wirklich ein Cumaronderivat vorlag, zeigte die Oxydation des 1-Acetylcumarons mit Permanganat

1) B. 30, 1700 (1897); A. 312, 237 (1900).
2) B. 30, 1711 (1897).

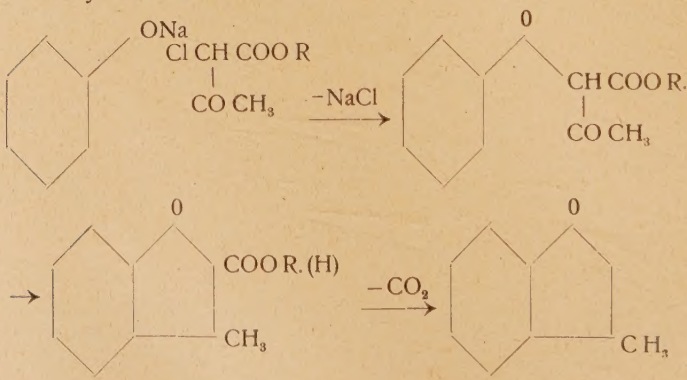
zu Cumarilsäure sowie die Ueberführung in Cumaron mittelst schmelzenden Alkalis.

Uebrigens hatte kurze Zeit vor Stoermer schon Rap [1]) die in ganz gleicher Weise verlaufende Synthese des 1-Benzoylcumarons aus Salicylaldehyd und Chloracetophenon aufgefunden:



Auch diese Methode ist allgemein anwendbar, wie Stoermer durch Uebertragung auf verschiedene halogenierte Salicylaldehyde bewies.

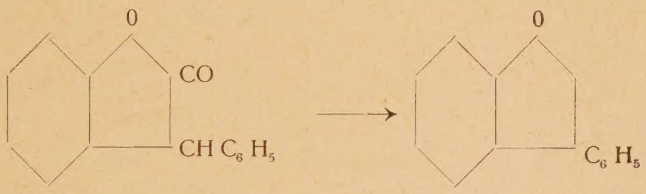
Eine weitere sehr interessante Darstellungsmethode von Cumaronderivaten rührt von Hantzsch [2]) her, welcher Alkaliphenolate mit Chloracetessigester kondensierte, wodurch zunächst Phenoxyacetessigester gebildet werden. Diese lassen sich unter Wasserabspaltung und Ringschluß in Methylcumarilsäureester überführen, deren zugehörige Säuren durch Destillation über Kalk 2-Methylcumarone liefern:



1) Gaz. chimic. ital. 25, II, 285; B. 29, R. 290, (1896).
2) B. 19, 1290 und 1303 (1886).

Nach dieser Methode sind allerdings nur in der Stellung 2 methylierte Cumarone erhältlich.

Zu 2-Phenylcumaron und Derivaten desselben gelangten Kippe [1]) und Hildebrandt [2]), indem sie das Lakton der o-Oxydiphenylessigsäure, bezw. Substitutionsprodukte desselben mit Phosphorpentasulfid oder Phosphortribromid reduzierten:

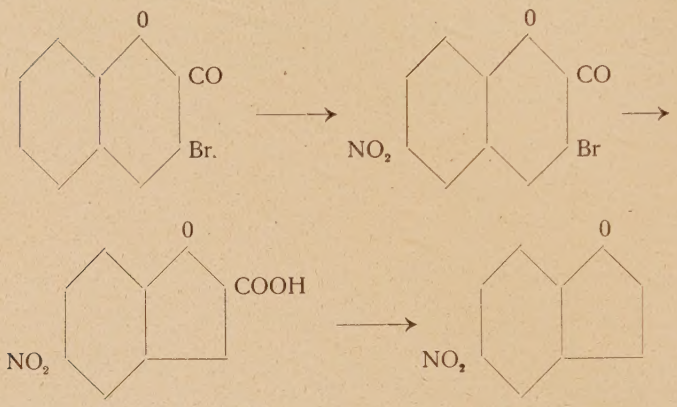


Ueber Nitro- und Amidoderivate des Cumarons ist noch nicht viel bekannt. Stoermer und Richter [3]) haben zuerst das Cumaron der Nitrierung unterworfen und erhielten zwei isomere Mononitroderivate, die sie als 4- und 6-Nitrocumaron ansprachen. Einige Jahre später stellten Stoermer und Kahlert [4]) aus dem 1-Bromcumaron durch Einwirkung von salpetriger Säure das 1-Nitrocumaron her, das sich als völlig identisch mit dem von Stoermer und Richter erhaltenen vermeintlichen 4-Nitrocumaron erwies. Für das sogenannte 6-Nitrocumaron fehlt noch ein strenger Konstitutionsbeweis.

Daß 4-Nitrocumaron wirklich dargestellt und seine Konstitution bewiesen hat Struß [5]). Er ging vom Cumarin aus, stellte daraus nach Perkin [6]) das Dibromid und weiter das 3-Bromcumarin her und nitrierte letzteres, wodurch er zum 6-Nitro-3-Bromcumarin gelangte. Dieses führte er durch alkoholisches Kali in

1) Inaug.-Diss., Rostock 1904.
2) Inaug.-Diss., Rostock 1906.
3) B. 30, 2094 (1897); Richter, Inaug.-Diss., Rostock 1897.
4) B. 35, 1640 (1902); Kahlert, Inaug.-Diss., Rostock 1902.
5) Inaug.-Diss., Rostock 1907.
6) A. 157, 116 (1871).

die 4-Nitrocumarilsäure über, welche bei der trockenen Destillation des Quecksilberoxydulsalzes 4-Nitrocumaron lieferte:



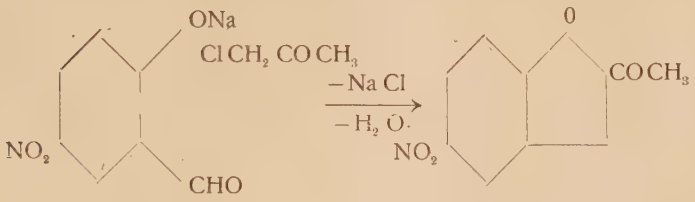
Die Stellung der Nitrogruppe bewies Struß, indem er das Nitrocumaron über das Amidocumaron in ein Bromcumaron überführte, welches mit dem von Stoermer und Helbig [1]) erhaltenen 4-Bromcumaron identisch war.

Dieser Weg zur Gewinnung des 4-Nitrocumarons ist recht umständlich und mit manchen Schwierigkeiten behaftet. Auch ist das Arbeiten mit dem 6-Nitro-3-Bromcumarin sehr lästig, da dasselbe einen äußerst unangenehmen, juckenden Ausschlag am ganzen Körper hervorruft. Es war daher wünschenswert, eine bequemere Methode ausfindig zu machen, was mir in folgender Weise gelang:

Herr Professor Stoermer stellte mir die Aufgabe, die Synthese des 1-Acetylcumarons aus Salicylaldehyd und Monochloraceton (s. oben) auf den durch Nitrierung von Salicylaldehyd nach v. Miller und Kinkelin [2]) leicht

1) A. 312, 323 (1900).
2) B. 20, 1927 (1887).

zugänglichen 5-Nitrosalicylaldehyd zu übertragen. Ich gelangte dadurch glatt zum 4-Nitro-1-Acetylcumaron:



Dieses neue Substitutionsprodukt des 4-Nitrocumarons habe ich durch Darstellung einiger Derivate näher charakterisiert, die besonders die Ketonnatur der Verbindung kennzeichnen. Sie verhielt sich im Wesentlichen wie das von Calov [1]) eingehend untersuchte 1-Acetylcumaron.

Es war zu hoffen, daß sich durch geeignete Oxydationsmittel das 4-Nitro-1-Acetylcumaron in 4-Nitrocumarilsäure würde überführen lassen; denn Stoermer und Pollack [2]) hatten auch das 1-Acetylcumaron durch Permanganat zu Cumarilsäure oxydieren können. Zahlreiche Versuche ließen im Natriumhypochlorit das beste Oxydationsmittel für das 4-Nitro-1-Acetylcumaron auffinden, das bekanntlich aus Methylketonen die Methylgruppe in Form von Chloroform abspaltet. Diese Oxydationsmethode ist in den Höchster Farbwerken [3]) aufgefunden worden, und zwar hauptsächlich für α, β-ungesättigte Ketone, doch unterliegen derselben, wie Stoermer [4]) an Hand zahlreicher Beispiele zeigte, auch gesättigte Methylketone. Das 4-Nitro-1-Acetylcumaron liefert bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit die 4-Nitrocumarilsäure in so

1) Inaug. Diss. Rostock 1901.
2) B. 30, 1711 (1897).
3) D. R. P. 21162 (1882).
4) R. Stoermer. Die Oxydations- und Reduktionsmethoden der organ. Chemie. Leipzig 1909, Seite 88.

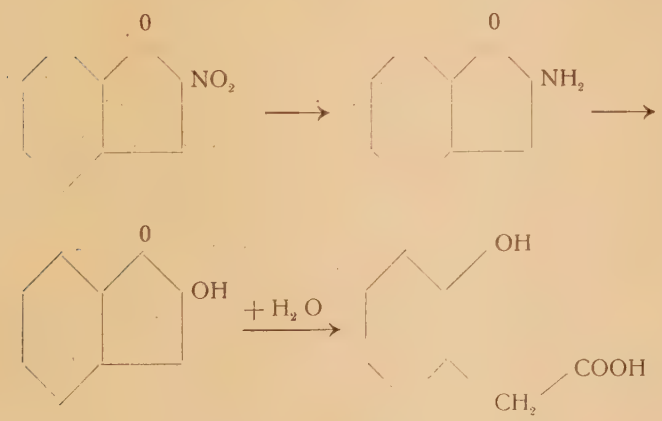
guter Ausbeute und gleich in solcher Reinheit, daß dieser Weg dem von Struß (s. oben) angegebenen bei weitem vorzuziehen ist, weil man bei letzterem, abgesehen von den vielen Zwischenstufen, auch noch zu einer besonderen Reinigung der 4-Nitrocumarilsäure über den Methylester gezwungen ist. Für die weitere Gewinnung des 4-Nitrocumarons aus der 4-Nitrocumarilsäure mußte ich allerdings die Methode von Struß über das Mercurosalz beibehalten, obwohl diese nicht immer befriedigende Ausbeuten lieferte, aber zahlreiche Versuche, die Darstellung zu verbessern, scheiterten.

Von der 4-Nitrocumarilsäure, die Struß [1]) nur durch einige Salze und Ester charakterisiert hat, habe ich dann noch einige neue Derivate dargestellt, wobei ich auffallender Weise auf bedeutend größere Schwierigkeiten stieß wie Calov [2]) bei den entsprechenden Derivaten der Cumarilsäure. Z. B. konnte ich das 4-Nitrocumarilsäurechlorid nicht isolieren, da es auf der Hand ein äusserst schmerzhaftes Ekzem verursachte, eine scheinbar allen Nitroverbindungen dieser Gruppe zukommende Eigenschaft. Auch das Säureamid ließ sich nicht durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aetylester gewinnen, sondern nur aus dem Säurechlorid. Während sich ferner das Säurehydrazid nach der von Curtius [3]) angegebenen Methode ohne Schwierigkeit bildete, gelang es auf keine Weise, das zugehörige Säureazid nach Curtius [4]) zu erhalten, da dasselbe sich als äußerst zersetzlich erwies. Infolgedessen scheiterte auch die Darstellung des betreffenden Urethans.

Wie schon oben erwähnt, hatten Stoermer und

1) Inaug. Diss. Rostock 1907.
2) Inaug. Diss. Rostock 1901.
3) B. 27, R. 896 (1894); J. pr. Ch. (2) 50,276 (1894).
4) ibid.

Richter [1]) durch Nitrierung des Cumarons zwei Mononitrocumarone erhalten, von denen das eine durch Stoermer und Kahlert [2]) als 1 - Nitrocumaron gekennzeichnet wurde. Stoermer und Richter stellten auch Versuche an, durch Reduktion dieser Nitrocumarone zu bisher noch nicht bekannten Amidocumaronen zu gelangen, aber ohne Erfolg. Es zeigte sich nämlich, daß zwar eine Reduktion stattfand, die Amidogruppe aber gleich abgespalten wurde; vom 1 - Nitrocumaron erhielten Stoermer und Kahlert [3]) auch ein wohldefiniertes Spaltprodukt, die o - Oxyphenylessigsäure, die offenbar aus dem intermediär entstehenden 1-Amidocumaron durch Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl und Aufspaltung des Furankerns entstanden war:



Dagegen erwies sich das 4 - Nitrocumaron als günstiger für die Reduktion, und es gelang Struß [4]), aus demselben mit Eisen und Essigsäure das 4 - Amidocumaron darzustellen, das erste Amidoderivat des Cumarons, das bis dahin erhalten worden war. Da die Ausbeute sehr

1) B. 30,2094 (1897); Richter Inaug. Diss. Rostock 1897.
2) B. 25,1640 (1902); Kahlert Inaug. Diss. Rostock 1902.
3) ibid.
4) Inaug. Diss. Rostock 1907.

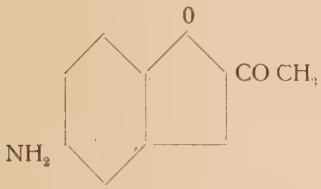
zu wünschen übrig ließ, so versuchte ich andere Reduktionsmittel, besonders das neuerdings so häufig mit Erfolg angewandte Natriumhydrosulfit, machte jedoch die Wahrnehmung, daß das 4-Nitrocumaron überhaupt nicht von demselben angegriffen wurde. Es scheint, daß nur saure Reduktion beim 4-Nitrocumaron Erfolg hat, da z. B. auch alkoholisches Schwefelammonium ohne Wirkung war.

Das Amidocumaron ist eine echte Amidobase. Es läßt sich daher auch diazotieren und über die Diazoverbindung, wie Struß zeigte, leicht mittelst der Sandmeyerschen Reaktion in 4-Brom- und 4-Chlorcumaron überführen. Viel mehr Schwierigkeit bot dagegen der Ersatz der Diazogruppe durch Cyan, und Struß [1]) war es überhaupt nur einmal mit Sicherheit gelungen, auf diese Weise das 4-Cyancumaron und weiter daraus die 4-Cumaroncarbonsäure zu erhalten. Der Mißerfolg war darin begründet, daß Struß bei der Diazotierung wie üblich Salzsäure benutzte und dadurch stets statt des erwarteten 4-Cyancumarons das 4-Chlorcumaron bekam. Als ich bei der Wiederholung der Darstellung des 4-Cyancumarons die Salzsäure durch Schwefelsäure oder noch viel besser durch Essigsäure ersetzte, gewann ich sofort das 4-Cyancumaron in ausgezeichneter Ausbeute.

Um ein weiteres Amidoderivat der Cumarongruppe zu erhalten, habe ich auch das von mir dargestellte 4-Nitro-1-Acetylcumaron der Reduktion unterworfen, und merkwürdiger Weise leistete hier das Natriumhydrosulfit, welches beim 4-Nitrocumaron versagt hatte, die besten Dienste. Offenbar war durch den Eintritt der Acetylgruppe die Nitrogruppe leichter reduzierbar geworden.

1) Inaug. Diss. Rostock 1907.

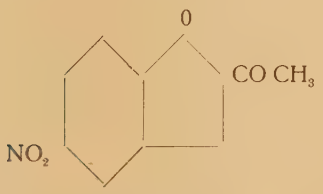
Von dem 4 - Amido - 1 - Acetylcumaron



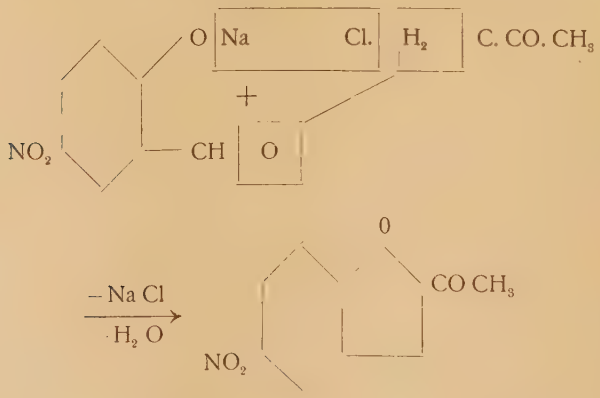
wurde eine Anzahl von Derivaten dargestellt, welche dasselbe teils als primäres Amin teils als Keton charakterisieren.

Experimenteller Teil.

4 - Nitro - 1 - Acetylcumaron.



Das 4 - Nitro - 1 - Acetylcumaron wurde aus dem Natriumsalz des 5 - Nitrosalicylaldehyds durch Kondensation mit Monochloraceton erhalten, wobei es unter Austritt von je 1 Mol. Chlornatrium und Wasser unter Ringschlußbildung nach folgender Gleichung entsteht:



Der 5 - Nitrosalicylaldehyd wurde nach dem von v. Miller und Kinkelin [1]) angegebenen Verfahren dargestellt.

1) B. 20. 1927 (1887).

Der käufliche Salicylaldehyd wurde zunächst gereinigt. Er wurde mit dem gleichen Volumen 40%iger Bisulfitlösung versetzt, worauf das Gemisch im Verlauf von drei Stunden zu einem rötlich gefärbten Kristallbrei der Bisulfitverbindung erstarrte. Derselbe wurde abfiltriert, erst mit Alkohol und dann mit Aether ausgewaschen, bis er farblos wurde. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure schied sich der Salicylaldehyd als Oel ab, wurde nach dem Erkalten ausgeäthert, zunächst vom Aether durch Abdestillieren befreit und schließlich selbst überdestilliert. Der so erhaltene Salicylaldehyd war völlig rein, während ein größerer Rückstand dunkelroter Kristalle zurückblieb.

Der Salicylaldehyd wird nun folgendermaßen nitriert:

Ein Teil Salicylaldehyd wird in 5 Teilen Eisessig gelöst. Zu der Lösung läßt man unter Turbinieren aus einem Tropftrichter 1,5 Teile rauchende Salpetersäure innerhalb 2—3 Stunden zutropfen, wobei gute Eiskühlung nötig ist, da die Temperatur nicht über 15° steigen darf. Nachdem alle Salpetersäure zugetropft ist, nimmt man das Gemisch aus dem Eis heraus und läßt die Temperatur von selbst langsam auf 40—45° steigen. Alsdann gießt man schnell in Eiswasser, worauf der Nitrosalicylaldehyd (Gemisch der 3- und 5-Verbindung) sehr schnell zu schwach gelblichen Flocken erstarrt, die abfiltriert und auf einem Tonteller abgepreßt werden.

Zur Trennung der 3- und 5-Verbindung werden 100 g des Gemisches in eine Lösung von 25 g Natriumhydroxyd in 750 ccm Wasser eingetragen. Dabei scheiden sich die Natriumsalze der Nitrosalicylaldehyde aus, gehen aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit rotbrauner Farbe in Lösung. Nach ungefähr 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat sich das Gemisch der Natriumsalze in

Form von rotbraunen Nadeln abgeschieden. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man nunmehr das in feinen gelben Nadeln kristallisierende Natriumsalz des 5 - Nitrosalicylaldehyds rein, während das leichter lösliche des 3 - Nitrosalicylaldehyds in Lösung bleibt. Aus dem Natriumsalz läßt sich, wenn nötig, mit Säuren der Aldehyd freimachen, man kann aber auch das Natriumsalz direkt auf Nitroacetylcumaron verarbeiten.

Bei den ersten Versuchen wurden molekulare Mengen von 5 - Nitrosalicylaldehyd, Monochloraceton und Natronlauge in wässriger Lösung zusammengebracht. Das Gemisch wurde in dem mit einem Gummistopfen gut verschlossenen Kolben unter heftigem Schütteln abgekühlt, wodurch sich ein rötlichgelber Körper in Flocken ausschied, die sich nach einiger Zeit zusammenballten und abgesaugt wurden. Da im Filtrat der Geruch des Chloracetons verschwunden, letzteres somit verbraucht war, wurde noch etwas Chloraceton bis zum bleibenden Geruch, sowie noch etwas Natronlauge zugefügt, worauf sich noch ansehnliche Mengen des Körpers abschieden. Die abgesaugte und gut mit Wasser ausgewaschene Substanz wurde auf Ton abgepreßt und aus heißem Alkohol unter Zusatz von feingepulverter Tierkohle umkristallisiert. Sie fällt, besonders auf Zusatz von Wasser, in feinen, seidenglänzenden, weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 177 ° aus.

Später wurde zur Darstellung des 4 - Nitro - 1 - Acetylcumarons, wie schon erwähnt, das gelbe Natriumsalz des 5 - Nitrosalicylaldyhyds direkt verwendet. 4 g desselben wurden in heißem Wasser gelöst, dem man tunlichst noch etwas Natronlauge zufügt. In die noch heiße Lösung gibt man 3 g Monochloraceton, worauf der Kolben schnell verschlossen werden muß. Beim Schütteln und Abkühlen scheidet

sich das Nitroacetylcumaron in beschriebener Weise ab. Das Filtrat gibt auf Zusatz von mehr Natronlauge noch eine weitere Abscheidung, man muß jedoch sehr vorsichtig mit der Zugabe von Natronlauge sein, da dieselbe leicht Verschmierung hervorruft. Ebenso empfiehlt es sich, immer nur Portionen von ungefähr 4 g in Arbeit zu nehmen. Aus 4 Portionen = 16 g Natriumsalz wurden 14 g Nitroacetylcumaron erhalten, was einer Ausbeute von 62,5% entspricht.

Stickstoffbestimmung:

0,1748 g Substanz lieferten bei 15° und 743 mm 10,3 ccm Stickstoff, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 6,82 %.

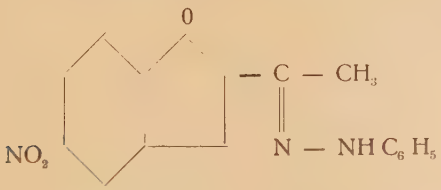
Gefunden:	Berechnet:
N = 6,82 %	N = 6,83 %

Analyse von C und H:

0,1964 g Substanz ergab 0,4204 g CO_2 und 0,5776 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 58,25 %	C = 58,53 %
H = 3,29 %	H = 3,44 %

Phenylhydrazon des 4-Nitro-1-Acetylcumarons.



Molekulare Mengen von Nitroacetylcumaron und Phenylhydrazin werden in alkoholischer Lösung mit einander in Reaktion gebracht. Das Phenylhydrazon, welches sich nicht freiwillig ausscheidet, wird durch

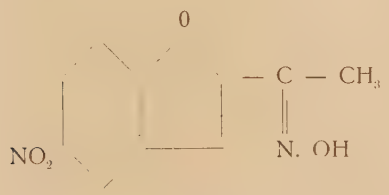
Zusatz von verdünnter Essigsäure in Form von rotgefärbten Flocken ausgefällt, abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure gewaschen. Man reinigt es durch Umkristallisieren entweder aus einem Gemisch von Alkohol und Aether, worin das Phenylhydrazon schwer löslich ist, oder besser aus Eisessig. Aus beiden Lösungsmitteln scheidet es sich beim Erkalten in kleinen roten Blättchen aus, die bei 213° schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1966 g Substanz lieferten bei 17° und 743 mm 24,5 ccm Stickstoff, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 14,34 %.

Gefunden:	Berechnet:
N = 14,34	N = 14,23

4-Nitro-1-Acetylcumaronoxim.



Diese Verbindung wurde sehr leicht dadurch erhalten, daß Nitroacetylcumaron, in Natronlauge suspendiert, mit salzsaurem Hydroxylamin gekocht wurde, wodurch es in Lösung ging. Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Essigsäure angesäuert und das Oxim dadurch ausgefällt.

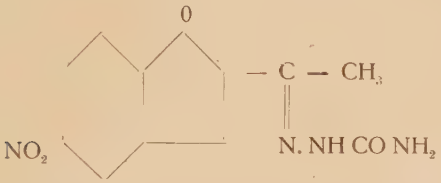
Aus Alkohol umkristallisiert, lieferte es grünlichweiße Blättchen, die bei 186° schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1428 g Substanz lieferten bei 17° und 758 mm 15,8 ccm Stickstoff, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 12,90 %.

Gefunden:	Berechnet:
N = 12,90 %	N = 12,74 %

Semicarbazon des 4-Nitro-1-Acetylcumarons.



Dasselbe war leicht zu erhalten, indem zu der alkoholischen Lösung des Nitroacetylcumarons eine Lösung von Semicarbazidchlorhydrat in konz. Natriumacetatlösung zugefügt wurde. Nach kurzem Aufkochen schied sich das Semicarbazon kristallinisch ab.

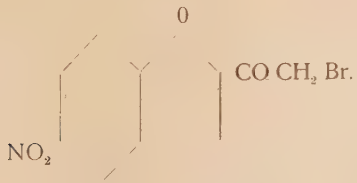
Durch Umkristallisieren aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, wurde es in weißen blättrigen Kristallen vom Schmelzpunkt 257 ° erhalten.

Stickstoffbestimmung:

0,1286 g Substanz lieferten bei 18 ° und 741 mm 24,4 ccm Stickstoff, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 21,70 %.

Gefunden:	Berechnet:
N = 21,70 %	N = 21,38 %.

4-Nitro-1-Bromacetylcumaron.



Zur Darstellung dieses Körpers wurde Nitroacetylcumaron in Schwefelkohlenstoff gelöst und allmählich die molekulare Menge Brom, ebenfalls in Schwefel-

kohlenstoff gelöst, hinzugefügt, wobei die Reaktion von selbst eintrat. Um sie zu beenden, wurde noch einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierbei war es zweckmäßig, einige Marmorsplitter hinzuzugeben, um die sich entwickelnde Bromwasserstoffsäure teilweise sofort zu binden.

Die erkaltete Lösung wurde filtriert und der Schwefelkohlenstoff zum Verdunsten gebracht. Der zurückbleibende, noch unreine braun gefärbte Körper wurde in einem warmen Gemisch von Alkohol mit wenig Aether gelöst und schied sich beim Erkalten in weißen kleinen Blättchen aus, die bei 126° schmolzen.

Diese Substanz muß übrigens sehr vorsichtig gehandhabt werden, da sie auf der Haut eine heftig juckende, erst nach einigen Tagen verschwindende Reizung verursacht.

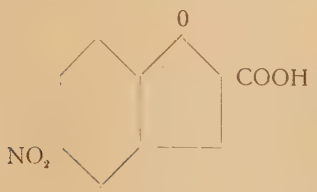
Daß das Bromatom in den Acetylrest gegangen war, konnte leicht durch Oxydation mit Natriumhypochlorit nach Stoermer [1]) zu der weiter unten beschriebenen Nitrocumarilsäure bewiesen werden.

Brombestimmung:

0,2482 g Substanz ergab 0,1646 g Ag Br, entsprechend einem Bromgehalt von 28,22 %.

Gefunden:	Berechnet:
Br. 28,22 %	Br. 28,15 %

4-Nitrocumarilsäure.



---

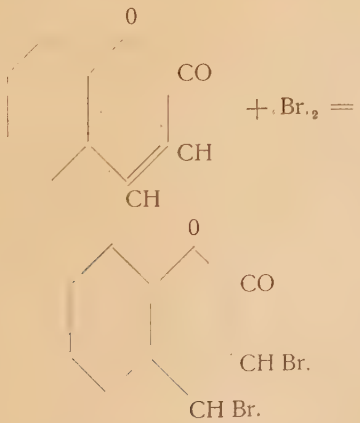
1) R. Stoermer, Die Oxydations- und Reduktionsmethoden der organischen Chemie. Leipzig, 1909, Seite 88.

Diese schon von Struß [1]) dargestellte Säure versuchte ich auch auf dem von ihm angegebenen Wege zu gewinnen, erhielt aber viel schlechtere Ausbeute, als er angibt, sodaß ich nach einer andern Darstellungsmethode suchen mußte, die ich weiter unten beschreiben werde.

Im Anfang wurde nach Struß Cumarin als Ausgangsmaterial benutzt und daraus zunächst das Dibromid hergestellt.

Bevor ich diesen Körper im Großen darstellte, machte ich zunächst mit einer kleineren Menge Cumarin einen Versuch.

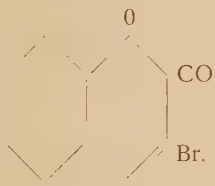
Cumarin, in Schwefelkohlenstoff suspendiert, wurde mit gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom versetzt und ins Sonnenlicht gebracht. Darauf wurde das Reaktionsgemisch mehrere Stunden stehen gelassen, wobei die Reaktion ganz glatt verlief. Es schieden sich in reichlicher Menge rhombische Prismen des Dibromids ab.



Aus dem noch gelb gefärbten Rohprodukt bekam ich reines Cumarindibromid durch Umkristallisieren aus Alkohol in schönen farblosen Kristallen.

1) Inaug. Diss. Rostock 1907.

Das Dibromid verarbeitete ich weiter auf 3-Bromcumarin, indem ich konzentriertes alkoholisches Alkali darauf einwirken ließ. Das Bromcumarin wurde mit Wasser ausgefällt, abgesaugt, ausgewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert, wobei es in schönen farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 100 ° erhalten wurde.



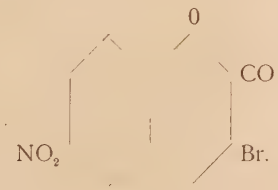
Darauf versuchte ich die Darstellung des Cumarindibromids im Großen, indem ich 180 g Cumarin in 400 ccm Schwefelkohlenstoff suspendierte und 200 g Brom, in 400 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzugab und im Sonnenlichte stehen ließ. Ich bekam zwar sehr schöne Kristalle, aber nur in geringer Ausbeute, indem fast immer ein öliges Nebenprodukt entstand, das auch Struß schon bemerkt hatte. Um dies zu vermeiden, war es am zweckmäßigsten, immer nur Portionen von 18 g Cumarin auf einmal zu verarbeiten und das Cumarin nach und nach in die Bromlösung einzutragen.

Schon nach kurzem Stehen im Sonnenlicht bei 30—32 °, oft auch schon im Schatten bei 18—20 °, bekam ich meist recht gute Ausbeuten. Da ich teilweise bei großer Kälte arbeiten mußte, und durch Sonnenlicht die erforderliche Temperatur nicht erreicht wurde, bekam ich ein gallertartiges Produkt, was sich dadurch vermeiden ließ, daß ich den das Reaktionsgemisch enthaltenen Kolben in warmes Wasser tauchte und so die Temperatur auf 25 ° brachte.

Ich setzte stets 10—20 Proben an, und zwar völlig gleichmäßig und unter denselben Bedingungen. Trotzdem wurde fast stets die Hälfte aller Proben ölig und war zur Weiterverarbeitung unbrauchbar. Ich habe keine Erklärung dafür finden können; denn das Cumarin war völlig einwandsfrei, wie Schmelzpunkt und Analyse zeigten, ebenso war der Schwefelkohlenstoff völlig rein.

Das Dibromid wurde durch Waschen mit Alkohol gereinigt und auf Tontellern abgepreßt. Es stellte so ein fast weißes Produkt dar, das sofort weiter auf 3-Bromcumarin verarbeitet wurde.

Bei der Darstellung des Bromcumarins war es notwendig, die alkoholische Kalilauge in nicht zu reichlicher Menge zu verwenden. Es enstand ziemlich rein und in guter Ausbeute, wenn gereinigtes Dibromid zur Anwendung kam. Spuren des anhaftenden öligen Nebenproduktes ergaben auch bei dieser Reaktion ein braunes schmieriges Produkt, das zur Nitrierung unbrauchbar war. Im übrigen war das 3-Bromcumarin rein genug und konnte gleich weiter zu 6-Nitro-3-Bromcumarin verarbeitet werden.



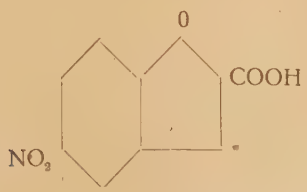
10 g 3-Bromcumarin wurden in ca. 20 ccm rauchende konz. Salpetersäure allmählich eingetragen. Der Ueberschuß von Salpetersäure war nötig, um eine Abscheidung der Nitroverbindung in öliger Form zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine halbe Stunde gelinde erwärmt und darauf von selbst erkalten gelassen, wobei sich das Nitrobromcumarin

als dicker gelblicher Brei ausschied. Das Abkühlen durfte nicht beschleunigt werden, da sonst eine ölige Abscheidung stattfand. Wenn aber die etwas erkaltete Lösung mit einigen Körnchen vorrätigen Nitrobromcumarins geimpft wurde, so wurde das Auskristallisieren sehr befördert.

Die Kristallmasse wurde abgesaugt und reichlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen kristallisierte ich das Produkt aus siedendem Eisessig um, wobei alle Nebenprodukte in der Mutterlauge zurückbleiben. Der anhaftende Eisessig wird durch Ausbreiten auf Filtrierpapier verdunsten gelassen.

Beim Arbeiten mit der Nitrobromverbindung ist große Vorsicht geboten. Ich bekam nämlich eine mit heftigen Schmerzen und starker Schwellung verbundene Hautreizung, die sich von Gesicht und Händen auf den ganzen Körper ausbreitete. Jedoch scheint für diese Hautreizung eine individuelle Veranlagung zu bestehen; denn bei anderen Personen, die ebenfalls das Produkt auf die Hände bekamen, machte sich auch nicht die geringste Reizung bemerkbar. Trotzdem ist das Arbeiten mit Gummihandschuhen in jedem Falle zu empfehlen.

Das 6 - Nitro - 3 - Bromcumarin wurde weiter verarbeitet auf 4 - Nitrocumarilsäure.



Dazu wurden 60 g Nitrobromcumarin in 300 ccm Alkohol suspendiert und 130 ccm einer Lösung von 200 g Aezkali in 900 ccm Alkohol hinzugefügt. Das

Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden am Rückflußkühler lebhaft gekocht, wobei das Nitrobromcumarin in Lösung ging. Aus der rot gefärbten Lösung schied sich ein Gemisch von Bromkalium und nitrocumarilsaurem Kalium als gelbe Kristallmasse aus, die fast den ganzen Kolben erfüllte. Dieses Reaktionsprodukt wird in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Die Säure fiel dabei bald reinweiß, bald stark braun gefärbt aus, je nach dem eine farblose oder mehr oder weniger gefärbte Aezkalilösung zur Verwendung kam. Diese Färbung ist aber kein besonderes Merkmal für die Reinheit, da beispielsweise das weiter unten beschriebene Mercurosalz der Nitrocumarilsäure häufig aus der dunkel gefärbten Säure viel besser entstand als aus der rein weißen.

Um die Säure zur Weiterverarbeitung geeignet zu bekommen, mußte sie über den Methylester gereinigt werden.

Die rohe Säure wurde in Methylalkohol suspendiert und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Allmählich ging alles unter Erwärmen in Lösung, und beim Erkalten fiel der Methylester in mehr oder weniger gefärbten Blättchen aus, die mehrmals aus Methylalkohol umkristallisiert werden mußten, ehe sie völlig rein waren und den richtigen Schmelzpunkt von 162° aufwiesen.

2 g dieses Esters wurden mit einem Gemisch von je 10 ccm Schwefelsäure, Eisessig und Wasser eben aufgekocht und das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Die ausgeschiedene Säure mußte noch mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden, ehe sie völlig reine weiße Nadeln lieferte, die unter teilweiser Zersetzung bei 279—280° schmolzen.

Da die Darstellungsweise der 4-Nitrocumarilsäure auf die beschriebene Weise, d. h. vom Cumarin ausgehend, sehr umständlich, kostspielig und auch nicht

ganz gefahrlos war, dazu noch schlechte Ausbeute lieferte, so versuchte ich, diese Säure nach einem anderen Verfahren herzustellen, indem ich das 1-Methylketon des 4-Nitrocumarons nach den Angaben von Stoermer [1]) mit Natriumhypochlorit zur 4-Nitrocumarilsäure oxydierte. Dieser Versuch führte auch zu einem sehr guten Resultat:

Frisch bereitete Natriumhypochloritlösung wurde mit etwas Soda versetzt und das oben beschriebene 4-Nitro-1-Acetylcumaron darin suspendiert. Es war durchaus unnötig, gereinigtes Nitroacetylcumaron anzuwenden, sondern das Rohprodukt war ebenso brauchbar. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter häufigem Umschütteln vorsichtig erhitzt. Das suspendierte Nitroacetylcumaron löste sich allmählich auf, während das bei der Reaktion sich bildende Chloroform verdampfte. Es wurde noch bis zum Verschwinden des Chloroformgeruchs erhitzt, die Lösung schnell etwas abgekühlt und mit schwefliger Säure versetzt. Die 4-Nitrocumarilsäure schied sich in weißen Flocken aus, die schon bei einmaligem Umkristallisieren lange weiße Nadeln lieferten, wobei zweckmäßig, besonders wenn rohes Keton zur Reaktion benutzt worden war, etwas Tierkohle zugesetzt wurde. Die so entstandene Säure war völlig rein und schmolz bei 279—280 ° unter teilweiser Zersetzung. Die Identität mit der nach ersterem Verfahren gewonnenen Säure wurde auch dadurch bestätigt, daß beim Mischen beider Substanzen der Schmelzpunkt unverändert blieb.

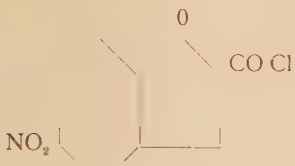
Stickstoffbestimmung:

0,1796 g Substanz lieferten bei 20 ° und 745 mm 10,5 ccm Stickstoff, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 6,62 %.

1) R. Stoermer, Die Oxydations- und Reduktionsmethoden der organ. Chemie. Leipzig 1909, Seite 88.

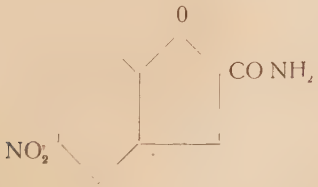
Gefunden:	Berechnet:
N 6,62 %	N — 6,62 %

4-Nitrocumarilsäurechlorid.



Die Darstellung des Chlorids gelang sehr leicht nach der üblichen Methode, indem die in wasserfreiem Aether suspendierte Säure mit Phosphorpentachlorid versetzt wurde, wobei eine klare Lösung entstand. Von der Isolierung und näheren Untersuchung des Chlorids mußte ich leider Abstand nehmen, weil dasselbe selbst in kleinsten Spuren schwer heilende und stark eiternde Ekzeme hervorrief. Zur Weiterverarbeitung wurde daher das in Aether gelöste Reaktionsprodukt verwendet.

4-Nitrocumarilsäureamid.



Zunächst wurde versucht, das Säureamid aus dem schon bekannten Aethylester durch Einwirkung von Ammoniak darzustellen. Um den Aethylester zu erhalten, wird die Nitrocumarilsäure in Aethylalkohol suspendiert und trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nach Sättigung damit läßt man erkalten, wobei der Ester in glänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 151 ° ausfällt. Der Ester kann auch aus in Alkohol gelöster Säure und Phosphorpentachlorid dargestellt werden.

Nitrocumarilsäureaethylester wurde in sehr wenig Alkohol gelöst und in einem dickwandigen Gefäß mit eingeschliffenem Glasstöpsel mit konz. Ammoniak kräftig durchgeschüttelt. Fast sofort fiel ein weißer Körper aus, dessen Menge bei längerem Stehen noch zunahm. Er schmolz bei 230° und erwies sich durch Analyse und Eigenschaften einfach als das Ammoniumsalz der Nitrocumarilsäure. Der Ester war also verseift worden.

Das gleiche Resultat ergab ein Versuch, bei welchem Ammoniakgas in die alkoholische Lösung des Esters eingeleitet wurde.

Deshalb mußte das Säureamid über das oben beschriebene Säurechlorid dargestellt werden:

Die aetherische Lösung des Säurechlorides, bezw. das Reaktionsprodukt aus der Nitrocumarilsäure und Phosphorpentachlorid, wurde in gut gekühltes konzentriertes Ammoniakwasser eintropfen gelassen, da bei Zusatz größerer Mengen die Reaktion zu heftig verlief. Das Säureamid schied sich als weißer voluminöser Körper aus, der abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen wurde, um das noch anhaftende Ammoniak zu entfernen.

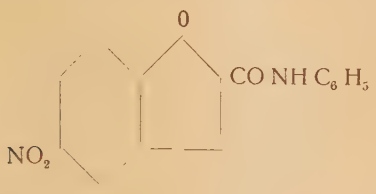
Das Säureamid ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Am besten konnte es aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umkristallisiert werden, aus dem es sich in feinen weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 248° abschied.

Stickstoffbestimmung:

0,1332 g Substanz lieferten bei 22° und 757 mm 15,5 ccm Stickstoff, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 13,41 %.

Gefunden:	Berechnet:
N = 13,41 %	N = 13,59 %.

4-Nitrocumarilsäureanilid.



Das Säureanilid wurde sehr leicht aus dem Säurechlorid und Anilin erhalten.

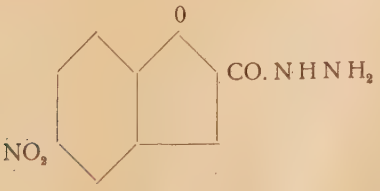
Die aetherische Lösung des Säurechlorids wurde tropfenweise mit frisch destilliertem Anilin versetzt, wobei sogleich unter Erwärmung Reaktion eintrat, und das Anilid sich in weißen voluminösen Flocken ausschied. Nach Verdunsten des Aethers wurde abgesaugt, zur Entfernung des überschüssigen Anilins wiederholt mit verdünnter Essigsäure schwach erwärmt und schließlich mit heißem Wasser gewaschen. Aus etwas verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildete das Anilid feine weiße Blättchen, die bei 179 ° schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1534 g Substanz lieferten bei 19 ° und 754 mm 13,3 ccm Stickstoff, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 10,06 %.

Gefunden:	Berechnet:
N = 10,06 %	N = 9,95 %.

4-Nitrocumarilsäurehydrazid.



Das Hydrazid der Nitrocumarilsäure wurde nach Curtius [1]) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Nitrocumarilsäureaethylester gewonnen. Die Darstellung dieses Esters ist schon oben beim Nitrocumarilsäureamid angegeben.

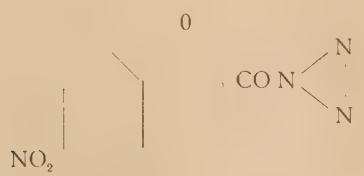
3 g Aethylester wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und in 5 g Hydrazinhydrat [2]) eingetragen. Schon nach kurzer Zeit bildeten sich Kristalle. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch noch etwa 2 Stunden auf lebhaft siedendem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten kristallisierte das Hydrazid aus. Es wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, wobei weiße glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 253 ° erhalten wurden.

Stickstoffbestimmung:

0,1398 g Substanz lieferten bei 18 ° und 748 mm 25,7 ccm Stickstoff, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 21,23 %.

Gefunden:	Berechnet:
N = 21,23 %	N = 21,46 %.

Versuche zur Darstellung des 4-Nitrocumarilsäureazids.



Um diese Verbindung nach der Methode von Curtius [3]) darzustellen, wurde das Nitrocumarilsäurehydrazid in

1) B. 27, R. 896 (1894).
2) Zu beziehen durch F. Raschig-Ludwigshafen.
3) B. 27, R. 889 (1894).

viel heißem Wasser gelöst, und zwar mußte für 1 g ungefähr 2 l Wasser genommen werden, weil es sonst beim Abkühlen wieder auskristallisierte.

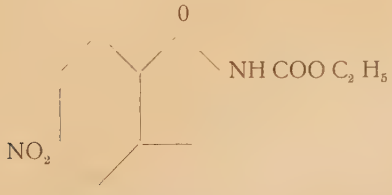
Diese Lösung wurde durch eine Kältemischung sowie durch Eintragen von Eisstücken bis auf ungefähr 0—2 ° abgekühlt, dann wurde die berechnete Menge Natriumnitrit, in etwas Wasser gelöst und gut abgekühlt, hinzugefügt. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure schieden sich nun weiße, voluminöse, in auffallendem Lichte bläulich erscheinende Flocken ab, welche offenbar das gewünschte Azid darstellten.

Die Substanz wurde möglichst schnell abgesaugt und im Vakuumexsikkator zu trocknen versucht, es zeigte sich jedoch, daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzlich war, schon beim Absaugen zerfloß sie teilweise zu einer gelblichbraunen Schmiere.

Es wurde auch versucht, eine Probe sofort aus Aether umzukristallisieren, in dem das bereits zersetzte Produkt unlöslich war. Die aetherische Lösung wurde im Vakuum verdampft, aber auch auf diese Weise war das Azid nicht in eine haltbare Form überzuführen.

Eine Analyse konnte daher leider nicht gemacht werden.

Versuch zur Darstellung des 4-Nitrocumarylurethans.



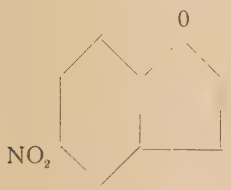
Da das Azid nicht isoliert werden konnte, mißlang auch der Versuch, das Urethan daraus nach der Methode von Curtius [1]) darzustellen.

1) J. pr. Ch. (II) 52,24 (1896).

Möglichst rasch abgesaugtes und getrocknetes Azid wurde mit absolutem Alkohol mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt, und darauf das Reaktionsgemisch in Wasser eingegossen, wobei eine gelbliche voluminöse Masse ausfiel, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol einen unscharfen Schmelzpunkt von 148 bis 154 ° zeigte.

Mehrere Stickstoffbestimmungen ergaben sehr ungleiche, auch nicht annähernd übereinstimmende Resultate.

4-Nitrocumaron.



Diese bereits von Struß [1]) dargestellte Verbindung sollte nach ihm durch trockne Destillation des Mercurosalzes der 4-Nitrocumarilsäure gewonnen werden. Hierbei begegnete ich großen Schwierigkeiten, indem das Salz sich trotz vorsichtigster allmählicher Erwärmung oft spontan unter reichlicher Kohleabscheidung zersetzte und die Retorte zersprengte. Aber auch wenn die Reaktion ruhig verlief, hatte ich niemals die von Struß angegebene Ausbeute, obgleich ich auch noch die im Wasser suspendierte Kohle der Wasserdampfdestillation unterwarf. Ferner war das Nitrocumaron auch nicht ganz vom metallischen Quecksilber zu trennen, selbst nicht durch Umkristallisieren aus Alkohol; denn ich fand kleine Quecksilberkügelchen immer noch weiteren Umwandlungsprodukten beigemengt. Ganz rein und

1) Inaug. Diss. Rostock 1907.

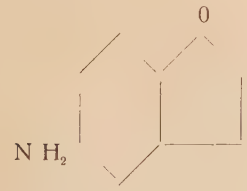
schneeweiß erhielt ich es aber bei späteren Versuchen, als ich nämlich die Reduktion des Nitrocumarons mit Schwefelammonium versuchte. Die Reduktion mißlang zwar, aber das wiedergewonnene und vom Quecksilbersulfid durch Alkohol getrennte Nitrocumaron erwies sich nun als völlig rein, obgleich der Schmelzpunkt von 114—115 ° keine Veränderung erlitten hatte.

Da die von Struß angegebene Darstellungsmethode mir nicht so gut gelang, versuchte ich, das Nitrocumaron auf andere Weise zu gewinnen:

Ich löste die Nitrocumarilsäure in der entsprechenden Menge Natronlauge und dampfte ein, wobei das Natriumsalz als gelbliche Kristallmasse zurückblieb. Dasselbe wurde getrocknet, mit Natronkalk im Mörser fein verrieben und ebenfalls der trocknen Destillation unterworfen. Das Natriumsalz verkohlte hierbei, indem es sich zu einer schlangenförmigen Asche aufblähte und einen schmutzigen Dampf entwickelte, der sich in ganz geringen Mengen in Form von schmierigen Tröpfchen niederschlug. Der charakteristische, angenehm aromatische Geruch des Nitrocumarons konnte jedoch nicht wahrgenommen werden.

Auch die Destillation mit Kalk führte zu keinem brauchbaren Resultat, sodaß die von Struß angegebene Darstellungsweise beibehalten werden mußte.

4-Amidocumaron.



Das 4-Amidocumaron ist bereits von Struß [1]) durch

1) Inaug. Diss. Rostock 1907.

Reduktion von 4-Nitrocumaron mit Eisen und Essigsäure erhalten worden.

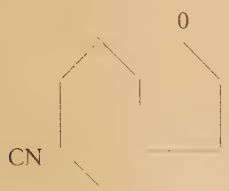
Da nun bei dieser Darstellungsmethode ziemlich schlechte Ausbeuten erzielt wurden (aus 5 g Nitrocumaron ca. 2 g Amidocumaron), so machte ich zahlreiche Versuche mit anderen Reduktionsmitteln, um möglicherweise die Ausbeute zu erhöhen.

So ließ ich z. B. in alkoholischer Lösung Natriumhydrosulfit auf Nitrocumaron einwirken. Es fand aber keine Reduktion statt, sondern das Nitrocumaron wurde unverändert wiedergewonnen.

Ebensowenig gelang die Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium.

Auch die Reduktion mit Zinn und Säure führte nicht zum Ziel, sodaß schließlich doch die Methode von Struß beibehalten werden mußte. Das 4-Amidocumaron ist frisch destilliert ein farbloses Oel, das sich aber an der Luft bald gelb und weiter tief rot färbt. Der Siedepunkt liegt bei 254—255 °.

4-Cyancumaron.



Wenn man 4-Amidocumaron in salzsaurer Lösung diazotiert und die Diazolösung in Kupfercyanürlösung einfließen läßt, so bildet sich fast immer eine ölige Substanz, die hauptsächlich aus 4-Chlorcumaron besteht. Nur einmal gelang es Struß [1]), ohne ersichtlichen Grund, das 4-Cyancumaron auf diese Weise zu erhalten.

1) Inaug. Diss. Rostock 1907.

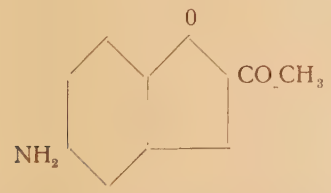
Deshalb wurde zunächst versucht, das Sulfat zu diazotieren, was aber wegen der Schwerlöslichkeit desselben große Schwierigkeiten bot.

Sehr gut und fast quantitativ wurde das Cyancumaron dagegen bei Verwendung von Essigsäure zur Diazotierung gewonnen:

Das Amidocumaron wurde in verdünnter Essigsäure gelöst, und die abgekühlte Lösung wie gewöhnlich diazotiert. Die Diazolösung wurde in eine frisch bereitete Kupfercyanürlösung allmählich einfließen gelassen, und die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Bei der Wasserdampfdestillation schied sich das Nitril schon im Kühler in grünlichen Nadeln ab, die, aus heißem Wasser umkristallisiert, rein weiß wurden und bei 83° schmolzen.

Das Nitril ließ sich leicht zu der Cumaron-4-carbonsäure vom Schmelzpunkt 184° verseifen.

4-Amido-1-Acetylcumaron.



Die Darstellung dieser Verbindung wurde zuerst durch Reduktion des Nitroacetylcumarons mit Eisen und Essigsäure versucht, ohne jedoch ein genügendes Resultat zu erzielen.

Schon besser, aber auch nicht vollkommen rein, wurde das Amin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhalten:

Nitroacetylcumaron wurde in Alkohol gelöst, mit der notwendigen Menge konzentrierter Salzsäure übergossen, und die berechnete Menge Zinn in Form von

Zinnfolie nach und nach eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch längere Zeit erhitzt, um den Alkohol zu verjagen. Das in der Zinnfolie meist enthaltene Blei schied sich hierbei als Chlorblei aus und wurde abfiltriert. In die Flüssigkeit wurde nun zur Ausfällung des Zinns Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Zinnsulfidschlamm abfiltriert und die Lösung zur Vertreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs eingedampft. Darauf wurde alkalisch gemacht, wodurch ein schmutzigbraunes Pulver ausfiel, das nach dem Absaugen und Trocknen mit Aether extrahiert wurde. Die hellgelbe aetherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren einen hellgelben Körper, der, öfters umkristallisiert, bei 123 ° schmolz. Er zeigte alle Reaktionen der Amidokörper, war jedoch noch nicht genügend rein, da die Verbrennung noch eine Differenz von ca. 0,7 % im Stickstoff ergab.

Deshalb wurde von dieser ziemlich umständlichen Methode abgesehen und die Reduktion nach Stoermer [1]) mit Hydrosulfit versucht, die auch zu einem sehr guten Ziele führte:

Bei den Vorversuchen wurde das Nitroacetylcumaron in Alkohol gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumhydrosulfit, in Wasser suspendiert, versetzt, und darauf das Gemisch gekocht. Wandte man reine weiße Nitroverbindung an, so konnte man fast augenblicklich einen gelben Farbenumschlag beobachten. Nach Verdunsten des Alkohols fiel auf Zusatz von Alkali das Amidoacetylcumaron in schönen gelben Flocken aus, die aus verdünntem Alkohol oder besser aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Sie bildeten schöne gelbe, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 149 °.

1) Stoermer, Die Oxydations- und Reduktionsmethoden der organischen Chemie, Leipzig 1909, Seite 216.

In größerem Maßstabe wurde dann das ungereinigte Nitroacetylcumaron trocken mit Natriumhydrosulfit innig vermengt und in wässriger Suspension gekocht. Es geht alles bis auf die Verunreinigung in Lösung. Man kocht noch einige Zeit und filtriert von den Verunreinigungen ab. Nach dem Erkalten macht man alkalisch, worauf das Amidoacetylcumaron sich in gelben Flocken abscheidet, während sich die Flüssigkeit tief rot färbt. Aus dem Filtrat kann man durch Einengen und Aussalzen sowie durch Ausschütteln mit Aether noch kleine Mengen gewinnen.

In den Aether geht auch das nicht umgesetzte Nitroacetylcumaron mit hinein, das man aber in Folge seiner Unlöslichkeit in Salzsäure vom Amin trennen und auf diese Weise zurückgewinnen kann.

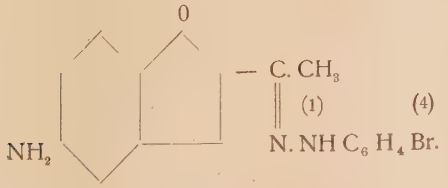
Stickstoffbestimmung:

0,0998 g Substanz lieferten bei 19° und 758 mm 6,8 ccm Stickstoff, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 7,98 %.

Gefunden:	Berechnet:
N = 7,98 %	N = 8,02 %.

---

p-Bromphenylhydrazon
des 4-Amido-1-acetylcumarons.



Zunächst wurde versucht, das Phenylhydrazon nach der üblichen Methode darzustellen. Da dasselbe aber anscheinend schwierig zu erhalten war, und mir nur geringe Mengen Amidoacetylcumaron zur Verfügung standen, so ersetzte ich das Phenylhydrazin durch das

p-Bromphenylhydrazin, welches das entsprechende Hydrazon sehr leicht lieferte. Außerdem war es vorteilhaft, durch den Eintritt des Bromatoms eine sehr scharfe Analysenzahl in der Brombestimmung zu erhalten.

Es empfahl sich, das käufliche p-Bromphenylhydrazin, welches stets etwas harzige Verunreinigungen enthält, aus Chloroform-Ligroin umzukristallisieren, da mit reinerem Material bessere Ausbeuten erzielt wurden:

Etwas mehr als die auf 1 Mol. berechnete Menge p-Bromphenylhydrazin wurde zusammen mit dem Amidoacetylcumaron in wenig Alkohol gelöst und mehrere Stunden am Rückflußkühler gelinde gekocht. Bei längerem Stehen kristallisierten dunkelgelbe, glänzende Blättchen aus, die stark bromhaltig waren und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 191 ° hatten.

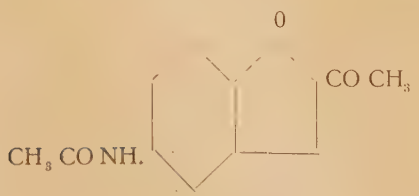
Weit bessere Ausbeute und schönere Kristallbildung wurde erzielt, als das Reaktionsgemisch mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen blieb. Ich bekam dieselbe Verbindung mit dem obigen Schmelzpunkt.

Brombestimmung:

0,1172 g Substanz ergaben 0,0642 g Ag Br, was einem Gehalt von 23,34 % Brom entspricht.

Gefunden:	Berechnet:
Br. = 23,34 %	Br. = 23,00 %.

4-Acetamido-1-Acetylcumaron.



In einem Reagenzglas wurde staubtrockenes, fein-

pulverisiertes Amidoacetylcumaron mit Essigsäureanhydrid übergossen. Es trat sofort Reaktion und völlige Lösung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit ein. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch einige Zeit erhitzt. Dann wurde Wasser zugesetzt und einige Zeit stehen gelassen, um das überschüssige Anhydrid unschädlich zu machen. Beim sofortigen Abkühlen unter Schütteln schied sich mitunter eine schleimartige braune Masse ab, die beim längeren Stehen teilweise zu Kristallen erstarrte. Beim Kochen löste sich die ganze Masse und schied sich beim Erkalten fein kristallinisch wieder ab. Hatte man viel Wasser genommen, so schied sich zunächst trotz Eiskühlung und Reibens mit dem Glasstab und Durchschütteln nichts ab. Erst nach zweitägigem Stehen oder beim Einengen der Flüssigkeit fielen dunkelbraune, derbe, rhombische Prismen aus, die auf Tonplatten getrocknet wurden.

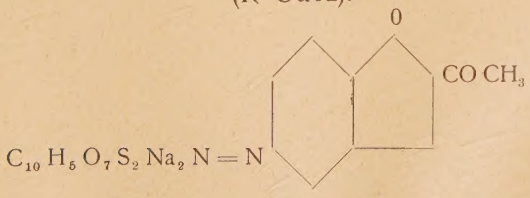
Die Substanz wurde aus Essigaether unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und in kleinen, derben, gelblichen Kristallen erhalten, die bei 158 ° schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1681 g Substanz lieferten bei 18 ° und 757 mm 9,0 ccm Stickstoff entsprechend einem Stickstoffgehalt von 6,25 %.

Gefunden:	Berechnet:
N = 6,25 %	N = 6,46 %.

Farbstoff aus der Diazoverbindung des 4-Amido-1-Acetylcumarons mit dem Natriumsalz der β-Naphtoldisulfosäure. (R-Salz).



Eine kleine Probe Amidoacetylcumaron wurde in Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit diazotiert. Dann wurde technisches β-Naphtoldisulfosaures Natrium (R) eingetragen und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die Lösung färbte sich sofort purpurrot, und nach einigem Stehen, besser noch durch Aussalzen, schieden sich tiefrote Flocken ab, die, auf Ton gepreßt und getrocknet, ein schön dunkelrotes Pulver darstellten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Professor Dr. R. Stoermer sowie Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auch an dieser Stelle für das mir stets entgegengebrachte große Interesse und die wertvollen Ratschläge aufrichtig zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Paul Felix Kersten, wurde am 1. Januar 1885 als Sohn des Fabrikbesitzers Paul Kersten und dessen Ehefrau Rosa geb. Booch zu Bad Kösen geboren.

Ich besuchte in meiner Heimatstadt die Vorschule und das Pädagogium, darauf das Gymnasium zu Naumburg a/S. und das Gymnasium zu Rudolstadt. Letzteres verließ ich Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife.

Hierauf trieb ich an der Universität Berlin und der Techn. Hochschule Charlottenburg chemische und spezialtechnische Studien bis Ostern 1906. Dann bezog ich die Universität Leipzig, um mich dort weiter mit Chemie zu beschäftigen.

Michaelis 1907 siedelte ich nach Rostock über, woselbst ich die Verbandsexamina bestand und vorliegende Arbeit anfertigte.

Während des Sommersemesters 1909 war ich beurlaubt, um an der Techn. Hochschule Dresden noch einige technische Studienkurse durchzumachen.

Seit 1. Oktober 1909 bin ich als Direktor bei der „Sächsisch-Thüringischen Aktien-Gesellschaft für Kalksteinverwerthung“ angestellt.